Ueber

Derivate der Cineolsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der

Universität zu Rostock

vorgelegt

von

Gustav Elkeles

aus Posen.

Breslau.
Druck von Benno Elkeles.
1891.

Referent: **Prof. Dr. Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0056

Die in den aetherischen Oelen vorkommenden Bestandtheile hatte man von jeher als sauerstofffreie und sauerstoffhaltige unterschieden. Die letzteren, welche eine nahe Beziehung zu den Terpenen zeigen, hatte man mit dem gemeinsamen Namen der „Campher" belegt.

Als eine der interessantesten, sauerstoffhaltigen Substanzen, die in terpenführenden aetherischen Oelen vorkommen, muss das Cineol gelten. Es findet sich als wesentlicher Bestandtheil in dem aetherischen Oele des Wurmsamens, der Blüthenköpfchen von Artemisia Cinae, sowie in dem Eucalyptus- und Cajeputoel vor; ausserdem konnte es noch in einer grossen Anzahl anderer aetherischer Oele, wie in dem Rosmarin-, Champher-, Lorbeeroel u. a. nachgewiesen werden. Seine Identität mit Eucalyptol hat Jahns,*) mit dem Cajeputol-Wallach**) festgestellt.

Das ausserordentlich häufige Vorkommen des Cineols in der Pflanzenwelt erklärt sich aus den nahen Beziehungen, die es zu den Terpenen zeigt. So geht das Pinen, der Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Terpentinoels, durch Einwirkung von Säuren in Cineol über, während umgekehrt das Cineol sich leicht unter Wasserabspaltung in Dipenten verwandelt. Charakterisirt ist das Cineol durch seine Additionsproducte; es verbindet sich mit zwei Atomen Brom und Jod, sowie mit je einem Molekül von Chlor- und Bromwasserstoff.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17,2943.
**) Annal. d. Chem. 225,294.

Von ganz besonderem Interesse ist jedoch sein Verhalten den verschiedenen Oxydationsmitteln gegenüber. Wallach*) hatte die Einwirkung von Salpetersäure und Chromsäure auf Cineol einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Im ersteren Falle hatte er neben anderen Fettsäuren hauptsächlich Oxalsäure nachgewiesen, während Chromsäure das Cineol vollständig verbrannte. Konnten früher nun gleichwohl neben den Fettsäuren noch Toluylsäure und Terephtalsäure constatirt werden, so rührten diese Producte nicht sowohl von reinem Cineol, als vielmehr von den, nach der blossen Rectification des Oels diesem immer noch anhaftenden, anderen Kohlenwasserstoffen her.

Im Jahre 1881 erwähnt Grosser**) beiläufig einer Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat. Doch war seit dieser Zeit dieses vorzügliche Oxydationsmittel für Terpene systematisch nicht angewandt worden. Daher war es als ein glücklicher Gedanke zu begrüssen, als Wallach und Gildemeister***) die Oxydation des Cineols in alkalischer, oder wenigstens neutraler Lösung vornahmen; sie erhielten hierbei eine wohlcharakterisirte, schön krystallisirende Säure, die sie Cineolsäure genannt haben.

Die Cineolsäure war die erste Säure in der Terpenreihe, die ihren ganzen Kern mit zehn Kohlenstoffatomen bewahrt hat.

Wallach*) ist es gelungen, den Abbau der Cineolsäure bis zum Metadihydroxylol zu vollziehen. Trocken destillirt spaltet die Säure Kohlensäure und Wasser ab, und es entstehen zwei durchaus von einander verschiedene Producte, nämlich:

1) eine einbasische Säure mit neun Kohlenstoffatomen, und
2) eine neutrale, an den Geruch nach Amylacetat erinnernde Flüssigkeit.

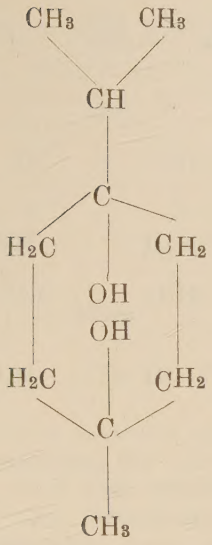
Letztere ist auf eine vorangehende Bildung von Cineolsäureanhydrid zurückzuführen, das für sich allein destillirt, unter Entbindung eines Gemenges genau gleicher Theile Kohlenoxyds und Kohlensäure, diese merkwürdige Verbindung giebt.

Diese eigenartigen Umwandlungen erscheinen erklärlich, sobald man nur die Beziehungen des Cineols zum Terpin, beziehungsweise zum Pinen näher ins Auge fasst.

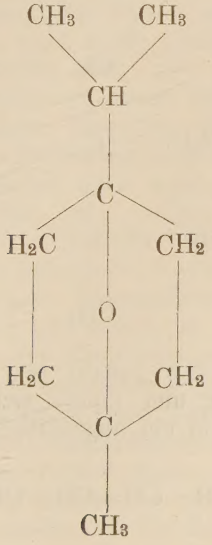
Pinen giebt, mit verdünnter Salpetersäure behandelt: Terpin. Denkt man sich nun die Constitution des Terpins durch folgende Formel ausgedrückt:

---

*) Annal. d. Chem. $226_{,228}$.
**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. $14_{,2507}$.
***) Annal. d. Chem. $246_{,248}$.
*) Annal. d. Chem. $258_{,328}$.

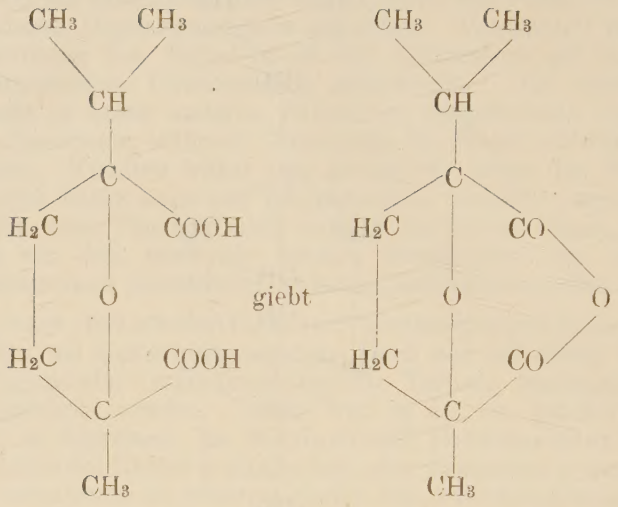


so leuchtet es ein, dass durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus den beiden Hydroxylgruppen eine gleichfalls gesättigte Verbindung entstehen muss:

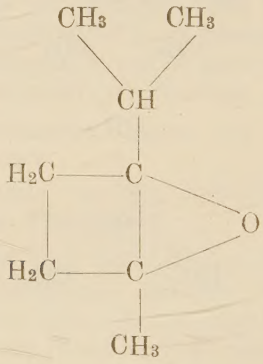


und das ist Cineol.

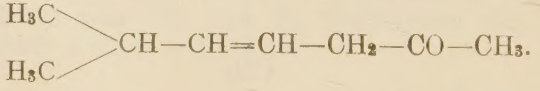
Durch geeignete Oxydation kann also ferner das Cineol in Cineolsäure übergeführt werden, und diese wieder unter Wasser-Austritt in das zugehörige Anhydrid:



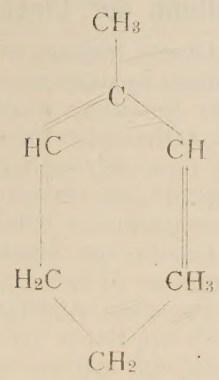
Wenn nun aus dem Anhydrid: Kohlenoxyd- und Kohlensäure-Abspaltung erfolgt, so wird hier eine Verbindung hervorgehen von folgender Constitution:



Diese erweist sich jedoch bei dieser Atomverkettung als völlig unbeständig und lagert sich sofort — analog der Pinakolinbildung — in ein ungesättigtes Keton um:



Wahrscheinlich liegt hier ein Methylhexylenketon vor, das unter Austritt eines weiteren Moleküls Wasser in Dihydrometaxylol übergeht:



Diese Vorgänge sind natürlich von höchstem Interesse; denn wenn wir die Umwandlung des Cineols in Metadihydroxylol verfolgen, müssten wir nach dem erhaltenen Endresultate eine ganz andere Lagerung der Seitenketten am Kern des ursprünglichen Körpers vermuthen — eine Schlussfolgerung, die der Thatsache nicht entspricht, da wir in der Cineolsäure die Methyl- und Isopropyl-Gruppen in der para-Stellung zu einander vorfinden.

Sodann aber begegnen wir hier Uebergängen recht interessanter Natur von den aromatischen zu den aliphatischen Kohlenstoffverbindungen: Das Cineol mit seiner ringförmigen Schliessung des Kerns geht in die kettenförmige Verbindung eines Ketons der Fettreihe über, und dieses verwandelt sich in ein Dihydroxylol unter erneuerter Ringschliessung.

Diese hochwichtigen Resultate, die man so aus den zu den Terpenen in engster Beziehung stehenden Körpern gewonnen hatte, sie mussten natürlich auch nach anderen Richtungen hin verwerthet werden; und zwar sollte überall da, wo sich möglicherweise Anhaltspunkte für die Klarlegung gewisser Uebergänge zu bereits bekannten Verbindungen darboten, an die Lösung dieser Aufgabe herangetreten werden.

Für diesen Zweck nun schien mir eine eingehende Untersuchung von Derivaten der Cineolsäure ganz besonders geeignet; denn nach den bisher erzielten Erfolgen ist es leicht erklärlich, dass gerade der Cineolsäure eine hervorragende Bedeutung für die Aufklärung der Constitutionsverhältnisse innerhalb der Terpenreihe eingeräumt werden muss.

Es soll daher im Folgenden von der Cineolsäure und ihren Abkömmlingen ausführlich die Rede sein.

Darstellung der Cineolsäure.

Es ist Eingangs bereits erwähnt worden, dass die Bildung der Cineolsäure aus Cineol in alkalischer oder neutraler Lösung glatt erfolgt. Zu ihrer Bereitung wurden 100 ccm. (=84 gr.) Cineol, das der Fabrik aetherischer Oele von Schimmel & Co. entnommen war, für eine jedesmalige Oxydation in Arbeit genommen. Das Oel wurde mit einer vorher bereiteten Lösung von 420 gr. Kaliumpermanganat in 6300 gr. destillirten Wassers in einem geräumigen Kasten aus Zinkblech gemischt. Dieser Kasten, mit einer doppelten Wandung versehen, war so eingerichtet, dass durch eine seitliche Oeffnung in den zwischen der Doppelwandung befindlichen Raum heisse, unter Atmosphärendruck stehende Wasserdämpfe ununterbrochen eingeleitet werden konnten. Durch eine andere, an der gegenüberliegenden unteren Seite des Kastens angebrachte Oeffnung floss das verdichtete Wasser ab.

Auf der Oberseite hatte der Kasten zwei andere Oeffnungen, die mit dem inneren Raum in Verbindung standen; die eine diente zum Einfüllen der Masse und wurde, wenn das geschehen war, durch ein starkes Kugelrohr, das seinerseits vermittelst eines Schlauches mit zwei hintereinander aufgestellten Kühlern verbunden war, verschlossen. Die zweite kleinere Oeffnung diente dazu, um nach vollendeter Oxydation die Verbindung mit einem dritten Kühler herzustellen, und so ohne vorheriges Ausschütten der Masse den absichtlich zugesetzten Ueberschuss an Cineol mit Wasserdampf überzuleiten; während des Oxydationsvorganges selbst wurde sie durch einen Kork fest verschlossen.

Der Kasten war auf einen Tisch fest angeschraubt, der durch geeignete Vorrichtungen in schüttelnde Bewegung gesetzt werden konnte. Die Schüttelmaschine selbst wurde durch einen Gasmotor in Thätigkeit gesetzt.

Zur Einleitung der Oxydation wurde zunächst der Kasten durch Zuleiten von Wasserdampf angeheizt und sodann in Bewegung gesetzt. Nahm die Reaction einen zu stürmischen Verlauf — ein Vorgang, der sich durch Aufsteigen der gefärbten Masse in den Kühler bemerkbar machte — so konnte durch Verminderung oder Abstellung der Dampfzufuhr der Gang der Oxydation mit Leichtigkeit regulirt werden.

Nach $3^1/_2$ bis $3^3/_4$ Stunden war die Oxydation beendet. Um mich hiervon überzeugen zu können, verfuhr ich folgendermassen: Ich löste den Kork, der die kleine obere Oeffnung des Kastens verschloss, tauchte ein langes dünnes Glasrohr in das Oxydationsgemisch und zog das Rohr, die obere Oeffnung mit einem Finger verschliessend, wieder heraus. In dem Rohre setzte sich bald der durch die Oxydation gebildete Braunstein ab, während die darüberstehende Flüssigkeit nach beendigter

Oxydation entfärbt sein musste. War dieses der Fall, so wurde zunächst das überschüssige Cineol durch Einleiten von Wasserdampf in das Oxydationsgemisch übergetrieben. Die gesammte, noch einmal gut durchgeschüttelte Masse wurde nunmehr aus dem Kasten in folgender Weise herausgeschafft. Die kleine Oeffnung des Kastens wurde mit dem Wasserdampfzuleitungsrohr in Verbindung gesetzt, während in die grössere, vorher durch das Kugelrohr verschlossen gewesene, Oeffnung ein fast bis auf den Boden des Kastens reichendes, gebogenes Glasrohr eingesetzt wurde. Leitete man nun unter mässigem Druck Dampf in den Kasten, so wurde das ganze Oxydationsgemisch durch das eingeführte Glasrohr in ein untergestelltes Gefäss hineingeleitet.

Dieses Verfahren hat sich als ausserordentlich praktisch bewährt, zumal da alle mit der Oxydation zusammenhängenden Operationen vorgenommen werden können, ohne dass man den Kasten von seinem Platze entfernt. Von dem ausgeschiedenen Braunstein wird nun abfiltrirt, das auf dem Filter Bleibende gut ausgewaschen, das Filtrat zur Trockene eingedampft, und der Rückstand mit heissem, absoluten Alcohol wiederholt ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Alcohols hinterbleibt die hygroskopische, krystallinische Masse des organischen Kalisalzes. Aus der concentrirten wässrigen Kalisalz-Lösung wird durch nicht zu verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. concentrirter Schwefelsäure + 2 Vol. Wassers) die Cineolsäure abgeschieden. Etwaige Beimengungen von mitgerissenem Kaliumsulfat wurden durch Auflösen des erhaltenen Products in Aether und nachheriges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser beseitigt.

Die so dargestellte Cineolsäure schmilzt zwischen 196—197°, ist gut krystallisirt und sehr beständig. Ihre Zusammensetzung, die durch den Gang der mannigfachsten Untersuchungen völlig bestätigt worden ist, entspricht der Formel $C_{10}H_{16}O_5$. Sie ist also isomer mit der Oxycamphersäure.

Andere Methoden zur Darstellung der Cineolsäure und deren Salze.

Bevor ich noch der mir gestellten Aufgabe einer eingehenden Charakterisirung der Derivate der Cineolsäure näher trat, hielt ich es für zweckmässig, für die Bereitung der Cineolsäure selbst Modificationen der von Wallach angegebenen Methoden in den Bereich meiner Versuche zu ziehen. So glaubte ich denn eine reine Säure in einfacherer Weise gewinnen zu können, wenn ich die, nach der Oxydation erhaltene und im Wasserbade eingeengte, Kalisalz-Lösung direct durch verdünnte Schwefelsäure zersetzte. Doch erwies sich dieses Ver-

fahren als unzuverlässig, da fast nur Kaliumsulfat abgeschieden wurde, während die Hauptmenge der organischen Säure in der Mutterlauge verblieb.

So wurde denn das alte, wenn auch umständlichere Verfahren wieder eingeschlagen, nach welchem aus der bis zur Trockene eingedampften Lauge das Kalisalz mit heissem absoluten Alcohol ausgezogen, eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit mässig verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde.

Gleichzeitig angestellte Versuche, aus dem hygroskopischen Kalisalze direct durch geeignete Umsetzungen andere cineolsaure Salze darzustellen, scheiterten vollständig. Auf Zusatz von Metallsalzlösungen ($CuSo_4$, $FeSo_4$, $SnCl_2$, $HgCl_2$ u. a.) fiel regelmässig die freie Cineolsäure aus; und selbst beim Kochen von frisch gefällten Metalloxyden mit Cineolsäure war es mir nicht möglich, andere, als die bereits von Wallach dargestellten Salze (Ka, Ba, Ca, Ag) zu erhalten. —

Spaltungsproducte der Cineolsäure.

Wenn wir nun zuvörderst die eigenthümlichen Erscheinungen, die die Cineolsäure bei ihrer trockenen Destillation zeigt, in ihren einzelnen Phasen verfolgen, so stossen wir hierbei auf interessante Körper, die alle für sich unsere Aufmerksamkeit in vollem Maasse in Anspruch nehmen. Es sind dies die einbasische Säure $C_9H_{16}O_3$, das Cineolsäureanhydrid und das Dihydrometaxylol.

Das Cineolsäureanhydrid eignet sich angesichts seiner Beständigkeit und doch so ausgezeichneten Reactionsfähigkeit ganz besonders für die Umsetzung mit anderen Verbindungen.

Wir haben gesehen, dass Cineolsäure unter Wasser-Abspaltung leicht in das Anhydrid überzugehen vermag. Dieses Anhydrid nun zeigt ein ganz merkwürdiges Verhalten, das bei ganz analogen Verbindungen bisher wohl noch nicht hat beobachtet werden können: Es ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern spaltet Kohlenoxyd und Kohlensäure ab und bildet schliesslich einen neutralen Körper, der wahrscheinlicherweise Methylhexylenketon ist.

Diese bisher ohne Analogie dastehende Erscheinung veranlasste mich, mit ihm Umsetzungen vorzunehmen, die das Vorliegen eines wahren Anhydrids bestätigen sollten. Von dem Gedanken ausgehend, dass Säureanhydride durch Anlagerung von Basen in absolut trockenem Zustande in einseitig amidirte Säuren übergeführt werden können, versuchte ich auf dieses Verhalten hin das Cineolsäureanhydrid zu prüfen.

I. Derivate des Cineolsäure-Anhydrids.

1. Cineolsäureanhydrid und Ammoniak.

Ein Amid der Cineolsäure konnte bisher nicht isolirt werden; die Versuche, die in dieser Absicht ausgeführt worden waren, scheiterten, da in Folge eines unvermeidlichen Ueberschusses an Ammoniak sich regelmässig gleich das Ammoniaksalz der Cineolsäure bildete.

Ein anderer Versuch, das Amid durch Verseifen des Methylesters der Cineolsäure darzustellen, blieb ebenfalls erfolglos, da sich eine Verseifung überhaupt nicht bewerkstelligen liess. Auch das Anhydrid schien diese Aufgabe anfangs nur theilweise zu lösen.

Zur Darstellung des Amids wurde das Anhydrid in absolut trockenem Aether gelöst, und in diese Lösung trockenes Ammoniak-Gas eingeleitet. Aus der, mit Ammoniak übersättigten Lösung fiel ein weisser Niederschlag in Form einer schwammigen, voluminösen Masse, der mit Aether gut ausgewaschen und dann vorsichtig getrocknet wurde.

Wie die Analyse ergab, hatte sich hier durch Einwirkung überschüssigen Ammoniaks neben dem Monamid gleichzeitig das zugehörige Ammoniaksalz gebildet; es lag also ein Gemenge vor, dessen Bildung durch folgende Formeln ihre Erklärung findet:

1) $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O+\begin{matrix}NH_3\\NH_2H\end{matrix}=C_8H_{14}O<\begin{matrix}CO\,OH\,.\,NH_3\\CO\,NH_2\end{matrix}$

und

2) $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O+NH_2H=C_8H_{14}O<\begin{matrix}COOH\\CO\,NH_2\end{matrix}$

Analysirt wurden

0,1324 gr Substanz und gaben
0,2477 gr CO_2 und 0,1070 gr H_2O

0,1524 gr Substanz
0,01383 gr N

mithin also

Berechnet für			Gefunden
1.	2.	3.	
$C_8H_{14}O<\begin{matrix}COOH.NH_3\\COOH.NH_3\end{matrix}$	$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH_2\\COOH.NH_3\end{matrix}$	$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}$	
(Ammoniaksalz der Cineolsäure)	(Ammoniaksalz des Monamids)	(Monamid)	
C = 48,00 %	51,72 %	55,81 %	50,98 %
H = 8,80 %	8,62 %	7,91 %	8,98 %
N = 11,20 %	12,07 %	6,517 %	9,07 %

Hatte so die Analyse hinsichtlich des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalts annähernde Resultate für das Ammoniaksalz des Monamids ergeben, so war doch hiermit die Stickstoff-Bestimmung durchaus nicht in Einklang zu bringen. Jedenfalls konnte aber das Ammoniaksalz der Cineolsäure nicht vorliegen.

Daher versuchte ich, aus dem amorphen Producte durch geeignete Krystallisationsmittel eine einheitliche Verbindung zu gewinnen; und für diesen Zweck eignete sich absoluter, über Aetzkalk wiederholt rectificirter Methylalcohol ganz vorzüglich. Aus dem, in nur ganz geringen Quantitäten angewandten, Lösungsmittel erhielt ich ein schönes, wohlcharakterisirtes und gut krystallisirendes Product, das durch die Analyse als reines Monamid constatirt werden konnte.

0,1274 gr Substanz gaben
0,2602 gr CO_2 und 0,0946 gr H_2O
0,1243 gr Substanz
0,00843 gr N,

mithin also

Berechnet für $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}$	Gefunden
C = 55,81 %	55,64 %
H = 7,91 %	8,24 %
N = 6,51 %	6,78 %

Dass anfangs ein reines Ammoniaksalz nicht vorgelegen hat, offenbarte sich, abgesehen von dem darüber Aufschluss gebenden Resultate der Analyse, noch in dem Umstande, dass es mir nicht gelingen wollte, aus dem vorliegenden Salze durch Umsetzung mit Silbernitrat ein Silbersalz darzustellen. Es trat auf Zusatz von Silbernitrat zunächst eine milchige Trübung ein, die bald jedoch braune Färbung annahm und schliesslich zur vollständigen Reduction des Silbers führte. Analoge Versuche, die mit den Ammoniaksalzen der folgenden Monamide angestellt wurden, haben stets positive Resultate ergeben. —

Bevor ich zur näheren Beschreibung der Einwirkung substituirter Ammoniak-Verbindungen auf das Cineolsäure-

anhydrid übergehe, will ich noch bemerken, dass für die Darstellung aller dieser Verbindungen gewisse unumgängliche Bedingungen eingehalten werden müssen. Einmal ist die Wahl des angewandten Lösungsmittels nicht gleichgültig; die absolute Trockenheit desselben aber ist ein unbedingtes Erfordernis, und endlich sind die in Reaction zu bringenden Mengenverhältnisse zwischen Lösungsmittel und Substanz für die glatte Bildung eines reinen Productes von Bedeutung.

Anfangs habe ich die verschiedenartigsten Lösungsmittel anzuwenden versucht, wie Aether, Chloroform, Benzol, Toluol u. a. Mit Ausnahme der Anilin-Verbindung, für die Benzol Verwendung fand, bewährte sich Aether am besten für die Gewinnung der reinen Monamide. Die entstandenen Körper fielen alle direct, — mit Ausnahme der Anilin-Verbindung — nach mehr oder weniger langer Einwirkung der Componenten auf einander, krystallisirt aus, und nur da, wo es nöthig erschien, wurden Umkrystallisirungen aus trockenem Lösungsmittel (Aether oder Methylalcohol) vorgenommen.

2. Cineolsäureanhydrid und Anilin.

Gleiche Moleküle von Cineolsäureanhydrid und Anilin, welches letztere mit Kali völlig entwässert worden war, wurden in zwei kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchen genau abgewogen. Das Anhydrid wurde in einer für die Lösung gerade nothwendigen Benzol-Menge gelöst, während das Anilin mit seinem halben Volumen desselben Lösungsmittels gemischt wurde. Sodann wurde in die vorher filtrirte Anhydrid-Lösung das verdünnte Anilin gegossen, die Mischung gut umgeschüttelt und fest verkorkt bei Seite gestellt.

Während sich nun bei der Vereinigung des Anhydrids mit allen folgenden, unten näher bezeichneten Basen die gebildeten Monamide in wohlcharakterisirter Form ausschieden, scheint dieser Vorgang mit dem Anilin in nicht so leichter Weise einzutreten. Die Lösung, die fünf Wochen hindurch unverändert geblieben war, wurde später in der Weise behandelt, dass das Lösungsmittel im Vacuum abdestillirt, und der Rückstand, der ein gelblich braunes Ansehen hatte und dickflüssige Consistenz aufwies, in trockenem Aether gelöst wurde. Da sich jedoch auch hier ein festes Product nicht ausschied, so sollte das zwar nicht isolirbare, aber wahrscheinlicherweise gebildete Monamid in anderer Weise als solches bestimmt werden.

Silbersalz der Anilin-Verbindung.

Behufs Darstellung des Silbersalzes der Anilin-Verbindung wurde in die ätherische Lösung des Rückstandes, der aus der Vereinigung von Cineolsäureanhydrid und Anilin hervorgegangen war, trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Es fiel ein schneeweisser, dicker Niederschlag aus, der jedoch allmählig eine zähe Form annahm. Der über das so gebildete, stark hygroskopische Ammoniaksalz geschichtete Aether wurde abgegossen, und der Rest desselben im Vacuum-Exsiccator abgedunstet. Das zurückbleibende halb feste, halb flüssige Salz wurde mit wenig Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt. Das in dicker Masse sich ausscheidende Silbersalz wurde auf ein Saugfilter gebracht, mit wenig Wasser ausgewaschen, getrocknet und endlich analysirt.

Die Analyse bestätigte die Annahme, dass sich ein Monamid durch einfache Addition von Cineolsäureanhydrid und Anilin gebildet hatte:

$$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + C_6H_5NH_2 = C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}COOH\\CONH\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

Das Silbersalz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für $C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CO\,NH\,.\,C_6H_5\\CO\,OAg\end{matrix}$	Gefunden
C = 48,24 %	47,88 %
H = 5,27 %	5,56 %
Ag = 27,14 %	27,20 %
N = 3,51 %	3,67 %

und zwar ergaben

$$\frac{0{,}1004 \text{ gr Substanz}}{0{,}2020 \text{ gr } CO_2} \text{ und } 0{,}0580 \text{ gr } H_2O$$

$$\frac{0{,}0996 \text{ gr}}{0{,}0271 \text{ gr Ag.}}$$

$$\frac{0{,}1004 \text{ gr}}{0{,}00368 \text{ gr N.}}$$

Methylester der Anilin-Verbindung.

Dieser Ester wurde aus dem Silbersalze durch Umsetzung mit Jodmethyl in folgender Weise bereitet.

2 gr. des wohl getrockneten Silbersalzes wurden in etwa 10 ccm. völlig trockenen Aethers gleichmässig suspendirt und mit einem Ueberschuss von Jodmethyl versetzt. Beim Schütteln

des Gemisches tritt bereits die Reaction ein, und sie ist beendet nach kurzem Erhitzen desselben am aufsteigenden Kühler.

Von dem ausgeschiedenen Jodsilber wurde die aetherische Lösung abfiltrirt, und das Filtrat nach dem Abdunsten des Aethers bei Seite gestellt. Der Rückstand wurde erst ganz allmählig fest, erstarrte aber dann krystallinisch und wurde aus einem Gemisch gleicher Theile Methylalcohols und Aethers umkrystallisirt. Er krystallisirt in weissen kleinen Blättchen und schmilzt zwischen 78 u. 79°. Der Vorgang vollzieht sich nach folgender Formel:

$$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CO\,NH\,.\,C_6H_5\\COO\;Ag\end{matrix} + CH_3J =$$

$$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CO\,NH\,.\,C_6H_5\\COO\,CH_3\end{matrix} + Ag.J.$$

Zu seiner Identitäts-Feststellung wurde eine Stickstoff-Bestimmung vorgenommen.

0,0894 gr Substanz ergaben
0,00426 gr N

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CONH\,.\,C_6H_5\\COOCH_3\end{matrix}$	
N = 4,59 %	4,76 %

3. Cineolsäureanhydrid und Phenylhydrazin.

Für die Bereitung dieser Verbindung wurde salzsaures Phenylhydrazin mit Kali zersetzt, die in Freiheit gesetzte Base erst mit geschmolzenem Chlorcalcium und schliesslich in aetherischer Lösung mit metallischem Natrium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Aether-Ueberschusses wurden auch hier gleiche Moleküle der Base und des Anhydrids abgewogen. Während letzteres wiederum in einer für die Lösung gerade nothwendigen Menge Aethers gelöst wurde, schien es für die Base, um ein augenblicklich eintretendes Ausscheiden eines nicht reinen, in faserartigen Bündeln zusammengeballten Productes zu verhindern, rathsam, ein etwas grösseres Volumen des Lösungsmittels anzuwenden.

Man erhält dann ein in Nadeln krystallisirendes Monamid, das einen Schmelzpunkt von 110° zeigt. Die Analyse bestätigte das Vorliegen der erwarteten Verbindung, deren Bildung auch hier durch einfache Addition erfolgt:

$$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + C_6H_5NH - NH_2$$

$$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CONH - NH.C_6H_5\\COOH\end{matrix}$$

0,1420 gr Substanz lieferten
0,3245 gr CO_2 und 0,0916 gr H_2O
0,0783 gr
0,00746 gr N
0,1268 gr
0,01185 gr N.

Berechnet für		Gefunden	
$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH-NH.C_6H_5\\COOH\end{matrix}$			
C = 62,74%		62,3%	
H = 7,15%		7,18%	
		I.	II.
N = 9,15%		9,54%	9,35%

3. Cineolsäureanhydrid und p-Toluidin.

5 gr. des Anhydrids wurden in wenig Aether gelöst, und zu der filtrirten Lösung 2,70 gr. p-Toluidin, das vorher auf dem Thonteller getrocknet und in einer etwas reichlichen Menge Aether (etwa 10 ccm.) in Lösung gebracht war, gesetzt. Das Eintreten der Reaction macht sich bei dieser Verbindung unter ziemlich starker Wärmeentbindung bemerkbar. Deshalb erscheint hier ein kleiner Ueberschuss des Lösungsmittels nothwendig, um das Ausscheiden eines amorphen Productes zu verhindern, das dann stets noch Verunreinigungen von Anhydrid und Toluidin mit sich auf den Boden des Gefässes herabzieht. Sollte nach einigen Tagen die krystallinische, oder schon grosse Krystalle führende Ausscheidung nicht erfolgen, so beschleunigt man die Krystallisationsbildung durch Ersetzen des festen Korkverschlusses durch ein Chlorcalcium-Rohr. Man bewirkt hierdurch ein ganz allmähliges Abdunsten des überschüssigen Aethers und erhält dann warzenförmige Kolonieen kleiner, aber wohlausgebildeter Krystalle, die sich übrigens auch aus einem Gemisch gleicher Teile Aethers und Methylalcohols umkrystallisiren lassen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt zwischen 125 und 126°, deren Bildung sich in einer, den voraufgegangenen völlig analogen, Weise vollzieht:

$$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + C_6H_4CH_3NH_2 =$$

$$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH.C_6H_4CH_3\\COOH.\end{matrix}$$

Bei der Analyse von

0,1450 gr Substanz erhielt ich
0,4554 gr CO_2 und 0,0994 gr H_2O

von 0,1813 gr
0,00870 gr N.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH.C_6H_4CH_3\\COOH\end{matrix}$	
C = 66,88%	66,83%
H = 7,52%	7,62%
N = 4,55%	4,80%

Silbersalz der p-Toluidin-Verbindung.

Dargestellt wurde dasselbe aus dem Ammoniaksalze des eben beschriebenen Monamids. Letzteres, in Aether gelöst, wurde durch Einleiten trockenen Ammoniakgases als Ammoniaksalz ausgefällt.

Auch hier machte sich die hygroskopische Eigenschaft des Salzes durch Zerfliessen bemerkbar. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde es in möglichst wenig Wasser gelöst, filtrirt und mit concentrirter Silbernitrat-Lösung versetzt. Das gebildete Silbersalz schied sich sofort als eine weisse breiige Masse aus, die auf dem Saugfilter vom überschüssigen Silbernitrat getrennt, mit wenig Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH.C_6H_4CH_3\\COOH.NH_3\end{matrix} + AgNO_3 =$$
$$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH.C_6H_4CH_3\\COOAg\end{matrix} + HNO_3.NH_3$$

geht die Umsetzung in das Silbersalz quantitativ vor sich.

Die Analyse dieses Salzes bestätigte gleichzeitig die Bildung des voraufgegangenen Monamids.

0,1311 gr Substanz gaben
0,0079 gr Ag
0,0753 gr
0,00161 gr N

Berechnet für $C_8H_{14}O<\frac{CONH.C_6H_4CH_3}{COOAg}$	Gefunden
Ag = 26,21%	25,40%
N = 3,39%	3,39%

4. Cineolsäureanhydrid und Piperidin.

Durch Vereinigung von Anhydrid und Base entsteht hier ein Product, das eben so schnell, als charakteristisch krystallisirt. Nur muss auch hier ängstlich dafür Sorge getragen werden, dass das Piperidin absolut trocken in Anwendung kommt; man erreicht dieses durch wiederholtes Austrocknen mit geschmolzenem Kali und nachheriges Aufbewahren über metallischem Natrium.

Werden dann gleiche Moleküle des Anhydrids und der Base in Aether gelöst, und die Lösungen vereinigt, so vollzieht sich die Bildung des Monamids unter Erwärmen. Schon nach wenigen Stunden zeigen sich am Boden des Kölbchens grosse, zu Bündeln vereinigte Krystallcomplexe. Die einzelnen Krystalle sind spiessförmig und zeigen nach der Spitze zu eine säbelartige Krümmung.

Der Schmelzpunkt dieser ausserordentlich schönen Verbindung liegt zwischen 151 und 152°.

Die Reaction verläuft in einfacher Weise:

$$C_8H_{14}O<\frac{CO}{CO}>O + C_5H_{10}NH = C_8H_{14}O<\frac{CON.C_5H_{10}}{COOH}$$

Die Analyse des fein gepulverten und gut getrockneten Praeparats ergab folgende Zahlen:

I. 0,1348 gr Substanz
0,3120 gr CO_2 und 0,1056 gr H_2O
0,1370 gr
0,00676 gr N

II. 0,1273 gr
0,2958 gr CO_2 und 0,1030 gr H_2O

Berechnet für $C_8H_{14}O<\frac{CON.C_5H_{10}}{COOH}$	Gefunden	
	I.	II.
C 63,85%	63,16%	63,40%
H = 8,51%	8,68%	8,94%
N 4,96%	4,94%	

Silbersalz der Piperidin-Verbindung.

Das durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die aetherische Lösung des Monamids erhaltene Ammoniaksalz wurde durch Umsetzen mit einer concentrirten Silbernitrat-Lösung in das Silbersalz verwandelt. Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde das Salz der Analyse unterworfen und gab der Zusammensetzung des Salzes entsprechende Zahlen:

0,1298 gr Substanz
0,2167 gr CO_2 und 0,0684 gr H_2O, sowie 0,0329 gr Ag.
0,1124 gr
0,00436 gr N
0,1183 gr
0,2000 gr CO_2 und 0,0703 gr H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O<^{CON.C_5H_{10}}_{COOAg}$		Gefunden	
		I.	II.
C	= 46,15%	45,57%	46,07%
H	= 6,15%	5,85%	6,59%
N	= 3,59%	3,88%	
Ag	= 27,69%	27,32%	

Methylester der Piperidin-Verbindung.

Aus dem Silbersalze wurde dieser Ester durch Umsetzung mit Jodmethyl bereitet.

Das Silbersalz wurde in trockenem Aether suspendirt, mit einem Ueberschuss von Jodmethyl versetzt und am Rückflusskühler bis zur vollendeten Reaction erwärmt. Das vom ausgeschiedenen Jodsilber getrennte Filtrat wurde abgedunstet. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der erst ganz allmählig fest wurde und sich schliesslich zu einem wohlausgebildeten Krystallcomplex umwandelte. Doch war das Product, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, von einer ihm anhaftenden schmierigen Masse nicht zu trennen. Dass jedoch der Ester, wenn auch in unreiner Form vorlag, folgte aus dem Ergebnis einer Stickstoff-Bestimmung:

0,1380 gr Substanz gaben
0,00472 gr N.

Berechnet für $C_8H_{14}O<^{CON.C_5H_{10}}_{COOCH_3}$	Gefunden
N = 4,71%	3,45%

Benzylester der Piperidin-Verbindung.

Der Versuch, durch Umsetzung des Silbersalzes mit Benzylchlorid den Benzylester des Piperidyl-Monamids in analysenreinerer Form wie den Methylester zu erhalten, wollte mir nicht ganz gelingen. Wohl trat auch hier eine sichtbare Reaction im Sinne der folgenden Gleichung ein:

$$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CON.C_5H_{10}\\COOAg\end{matrix} + C_6H_5CH_2Cl =$$
$$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CON.C_5H_{10}\\COO.C_6H_5CH_2\end{matrix} + AgCl.$$

Allein als Reactionsproduct hinterblieb hier ein Oel, das ziemlich schwer erstarrte und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Methylalcohol in unregelmässig ausgebildeten, von einem schmierigen Breie durchsetzten Krystallen sich abschied.

Daher musste von einem Nachweis der Identität des vorliegenden Körpers Abstand genommen werden.

5. Cineolsäureanhydrid und Allylamin.

Nach den bisher angestellten Versuchen der directen Anlagerung von aromatischen und nicht aromatischen Basen an Cineolsäureanhydrid zu wohlcharakterisirten, substituirten Monamiden, sollte auch das Verhalten primärer wie sekundärer Ammoniak-Derivate der Fettreihe zu dem Anhydrid behufs Vergleichung näher geprüft werden.

Von den primären aliphatischen Basen wurde das Allylamin gewählt.

Nachdem auch hier die Mengenverhältnisse von Anhydrid und Base nach ihren Molekulargewichten bestimmt worden waren, wurden die aetherischen Lösungen beider Componenten gemischt. Nach mehrmaligem Umschütteln des Gemisches fiel ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag, der sich durch seine Schwerlöslichkeit in Aether auszeichnete, nieder. Die Verbindung zeigte aber noch keinen constanten Schmelzpunkt, und so wurde das Krystallpulver aus einem Gemisch von Aether und Methylalcohol (in letzterem allein ist die Löslichkeit der Verbindung zu gross) umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag jetzt constant bei 126°, und das Resultat der Analyse bestätigte die Reinheit der vorliegenden Verbindung, die sich nach folgender Gleichung bildet:

$$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + C_3H_5NH_2 \qquad C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CONH.C_3H_5\\COOH\end{matrix}$$

0,1223 gr Substanz gaben
0,2752 gr CO_2 und 0,0943 gr H_2O
0,1615 gr
0,00909 gr N.

Berechnet für $C_8H_{14}O<^{CONH.C_3H_5}_{COOH}$	Gefunden
C = 61,17%	60,92%
H = 8,23%	8,58%
N = 5,49%	5,63%

6. Cineolsäureanhydrid und Diaethylamin.

Als Repraesentant zur Einwirkung einer secundären Aminbase der Fettreihe wurde das Diaethylamin gewählt. Dasselbe wurde zunächst sorgfältig getrocknet, mit dem halben Volumen trockenen Aethers gemischt und in die gleichfalls aetherische Lösung von Cineolsäureanhydrid gegossen. Die angewandten Quantitäten von Anhydrid und Base standen im genauen Verhältnisse zu ihren Molekulargewichten.

Während des Eingiessens der Base in das gelöste Anhydrid trat auch hier eine nicht unbedeutende Wärmeentbindung ein, sodass ich genöthigt war, die Heftigkeit der Reaction durch Abkühlen des Kölbchens abzuschwächen. Um das augenblicklich eintretende Ausscheiden eines auch hier sich bildenden amorphen Niederschlages zu verhindern, setzte ich dem Gemisch einige Tropfen Aether hinzu.

Nach Verlauf von mehreren Tagen war von der Bildung eines krystallisirten Körpers noch nichts wahrzunehmen und erst, nachdem ich den Kork durch einen anderen, mit einem Chlorcalcium-Rohr versehenen vertauscht hatte, schieden sich nach 24 Stunden schöne wohlausgebildete Krystalle am Boden des Gefässes ab. Dieselben wurden von der überstehenden Lauge getrennt, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysirt. Das erhaltene Product, wie es vorlag, schien nicht rein zu sein; wenigstens war das Resultat der Analyse, das einen Ueberschuss an Kohlenstoff und einen Mindergehalt an Wasserstoff ergab, damit nicht in Einklang zu bringen. Daher krystallisirte ich auch diese Verbindung um und erhielt dann ein reines Monamid, dessen Schmelzpunkt zwischen 162 und 163° liegt.

Die Verbindung bildet sich analog den oben besprochenen:

$$C_8H_{14}O<^{CO}_{CO}>O + NH(C_2H_5)_2 = C_8H_{14}O<^{CON(C_2H_5)_2}_{COOH}$$

Die beiden ausgeführten Analysen, von denen also die erstere sich auf das Rohproduct, die letztere auf das Monamid bezieht, ergaben folgende Resultate:

I. $\left\{\begin{array}{l} \frac{0{,}1371 \text{ gr}}{0{,}3141 \text{ gr } CO_2} \text{ und } 0{,}0880 \text{ gr } H_2O \\ \frac{0{,}1233 \text{ gr}}{0{,}00699 \text{ gr N}} \end{array}\right.$

II. $\left\{\begin{array}{l} \frac{0{,}1278 \text{ gr}}{0{,}2908 \text{ gr } CO_2} \text{ und } 0{,}1098 \text{ gr } H_2O \\ \frac{0{,}1506 \text{ gr}}{0{,}00777 \text{ gr N}} \end{array}\right.$

Berechnet für $C_8H_{14}O<^{CON(C_2H_5)_2}_{COOH}$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 61,99%	62,39%	62,05%
H = 9,22%	7,14%	9,54%
N = 5,16%	5,67%	5,17%

Verhalten anderer Basen gegen Cineolsäureanhydrid.

Einzelne Vorversuche, die noch mit verschiedenen Basen, sowohl der Fett- wie der aromatischen Reihe angehörig, angestellt worden sind, haben gleichfalls zu positiven Resultaten geführt; so war die Einwirkung von

7. Benzylamin auf Cineolsäureanhydrid

eine ziemlich energische, sobald auch hier gleiche Moleküle der beiden Componenten in aetherischer Lösung auf einander einwirkten.

Es erfolgte das Ausscheiden wohlausgebildeter Krystalle am Boden des Kölbchens, nachdem es mir gelungen war, das richtige Mengenverhältniss zwischen Substanz und Lösungsmittel zu finden.

Leider war es mir nicht mehr möglich, die Reinheit des offenbar vorliegenden Cineolsäure-Benzyl-Monamids durch die Analyse zu bestätigen.

Dasselbe gilt von der Verbindung:

8. Cineolsäureanhydrid und o-Toluidin.

Hier vollzieht sich die Reaction offenbar langsamer. Erst nach dem allmähligen Abdunsten des Lösungsmittels nimmt

der Rückstand eine dicke, ölige Consistenz an, um schliesslich zu einem, von unzählig vielen kleinen Krystallen durchsetzten, Brei zu erstarren. —

Einwirkung von Säurechloriden auf die substituirten Cineolsäure-Monamide.

Für die Monamid-Bildung hatte sich das Anhydrid leicht zugänglich gezeigt, und es erschien nun von Interesse, mit diesen neuen Verbindungen weitere Umsetzungen vorzunehmen.

So versuchte ich die scheinbar leichte Beweglichkeit des Carbohydroxyl-Wasserstoffs durch Substitution experimentell nachzuweisen. Die von mir dargestellten Silbersalze und Ester haben den sich leicht vollziehenden Austausch des Wasserstoffs gegen Metalle und Alkoholradicale bewiesen. Daher wollte ich es jetzt mit der Einführung eines Säurerestes in die substituirten Monamide erproben.

2 gr der p-Toluidin-Verbindung wurden mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid in einem Kölbchen übergossen und darauf am Rückflusskühler erhitzt, bis die Einwirkung des Säurechlorids beendet, d. h. ein Entweichen von Salzsäuregas nicht mehr wahrzunehmen war. Unter Abspaltung von Salzsäure war also die Acetyl-Verbindung entstanden.

Allein nachdem das überschüssige Acetylchlorid im Vacuum abdestillirt war, hinterblieb ein zähflüssiger Rückstand, der mit wenig trockenem Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, ein öliges, schmieriges Product hinterliess, dessen Zusammensetzung durch die Analyse nicht aufzuklären war. Ein in analoger Weise mit Benzoylchlorid unternommener Versuch scheiterte gleichfalls an der Unmöglichkeit, das resultirende Umwandlungsproduct in eine feste, analysenreine Form überzuführen.

Verhalten der substituirten Cineolsäure-Monamide gegen wasserentziehende Agentien.

Von dem Gedanken geleitet, dass in Dicarbonsäuren sich der Uebergang von Amido-Verbindungen in Imide besonders leicht vollzieht, wenn die Carbohydroxylgruppen zu einander sich in Ortho-Stellung befinden, stellte ich den Versuch an, die Einwirkung eines wasserentziehenden Agens auf die dargestellten Monamide zu ergründen.

Zu diesem Zwecke wurden 0,5 gr der p-Toluidin-Verbindung in einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gelöst, die Lösung eine halbe Stunde lang am aufsteigenden Kühler

erhitzt, und von dem resultirenden Product, das wasserklar, leichtflüssig war und einen stechend-brenzlichen Geruch hatte, die gebildete Essigsäure im Vacuum abdestillirt. Als Rückstand hinterblieb eine dicke zähe Flüssigkeit, die auf keine Weise in ein festes charakteristisches Product umzuwandeln war.

In dem vorliegenden Falle lagen für die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das p-Toluidin-Monamid zwei Möglichkeiten vor. Entweder verwandelt sich unter Abspaltung eines Moleküls Wasser, das Monamid in das zugehörige Imid nach der Formel:

$$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CON\boxed{H}.C_6H_4CH_3\\COOH\end{matrix} - H_2O =$$

$$C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}N.C_6H_4CH_3$$

oder es tritt ein vollständiger Zerfall des Moleküls in die einzelnen Componenten ein.

Das Erstere scheint mir jedoch das Wahrscheinlichere zu sein, auch wenn es mir nicht gelingen wollte, das erhaltene Product als die zugehörige Imid-Verbindung zu identificiren. Wäre dagegen das Monamid gespalten worden, so hätte man jedenfalls, wie der folgende Versuch zeigt, das Auftreten des Toluidins wahrnehmen müssen.

Trockene Destillation der Monamide; Spaltungsproducte.

Die Möglichkeit, auf andere Weise zu einem Imid der zugehörigen Amido-Verbindung zu gelangen, oder den Zerfall der letzteren constatiren zu können, führten mich zur Ausführung der trockenen Destillation der erhaltenen Monamide.

3 gr der p-Toluidin-Verbindung wurden der trockenen Destillation unterworfen. Die Krystalle begannen ruhig zu schmelzen und bildeten eine hellgelbliche, etwas dickflüssige, aber völlig homogene Masse. Bei steigender Temperatur entwickeln sich dichte weisse Nebel, die als ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd festgestellt wurden. Gleichzeitig begann die Destillation eines gelben Oeles, das leichtflüssig, in grosser Menge überging; dabei machte sich sowohl ein starker Toluidin-Geruch bemerkbar, während gleichzeitig das Auftreten des stark aromatischen, bei der trockenen Destillation des Cineolsäureanhydrids sich bildenden, Ketons unbedingt zu beobachten war. Dagegen konnte eine Abspaltung von Wasser nicht bemerkt werden. Zum weiteren Nachweis der erhaltenen Producte wurde das Destillat mit Wasser versetzt und mit wenig Salzsäure angesäuert; über der wässrigen Schicht war das gelbliche Oel gelagert.

Darauf wurde das Destillat mit Wasserdämpfen behandelt; zunächst ging das erwähnte Spaltungsproduct, das bei der trockenen Destillation von Cineolsäureanhydrid gebildet wird, über und war an dem charakteristischen Geruch nach essigsaurem Amyl zu erkennen. Ganz allmählig destillirte dann noch ein in dünnen, kleinen, weissen Blättchen sich abscheidendes Product über, dessen Menge jedoch zu gering war, um es einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

In dem wasserhaltigen Rückstand hatte sich ein gelblich brauner, schwach verharzter Körper gebildet; derselbe wurde durch Ausschütteln des Destillationsrückstandes mit Aether isolirt und hinterblieb nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als ein gelbliches, von einer trüben, schmierigen Masse durchsetztes Oel. Die Identität dieses Productes, das wahrscheinlich secundär durch gegenseitige Einwirkung von Toluidin auf Cineolsäureanhydrid entsteht, habe ich nicht feststellen können. Dagegen wurde die, nach dem Abheben der ätherischen Lösung dieses eben erwähnten Oels restirende, wässerige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Als Rückstand blieb ein fester Körper, der auf Zusatz von Natronlauge einen deutlichen Toluidin-Geruch verbreitete: Es war also salzsaures Toluidin.

Bei der trockenen Destillation der Monamide findet somit keine Wasserabspaltung statt und die Imidbildung ist ausgeschlossen. Dagegen findet ein vollständiger Zerfall des Moleküls statt; es entsteht die freie Base und das Anhydrid. Letzteres aber spaltet, nach dem in der Einleitung erwähnten Vorgange, trocken erhitzt, ein Gemenge genau gleicher Theile Kohlenoxyds und Kohlensäure ab, unter Bildung des leicht flüssigen Ketons.

Die Spaltung kann daher durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$\text{I.} \begin{cases} C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CONH.C_6H_4CH_3\\COOH\end{matrix} \\ C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + C_6H_4CH_3NH_2 \end{cases}$$

$$\text{II.} \quad C_8H_{14}O{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O = CO + CO_2 + C_8H_{14}O.$$

Die bei der trockenen Destillation des Cineolsäure-Piperidyl-Monamids gebildeten Producte bestanden dem entsprechend aus:

1. Piperidin $C_5H_{11}N$
2. Keton $C_8H_{14}O$
3. CO und CO_2.

Da vorauszusehen war, dass bei den analogen Monamid-Verbindungen ein Zerfall des Moleküls im obigen Sinne stattfinden würde, wurden dieselben nicht zersetzt.

II. Ueber weitere Spaltungsproducte des Cineolsäurehydrats.

In seiner Arbeit*) über die „Ueberführung von Verbindungen der Terpen-Reihe in Dihydrometaxylol" theilt Wallach das merkwürdige Verhalten der Cineolsäure bei der trockenen Destillation mit. Diese nämlich bildet, wie wir Eingangs dieser Arbeit gesehen haben, unter Kohlensäure-Abspaltung eine einbasische Säure $C_9H_{16}O_3$, ferner, nach vorausgegangener Anhydridbildung, unter Austritt von Kohlensäure und Kohlenoxyd das Keton $C_8H_{14}O$, und letzteres endlich geht unter abermaligem Wasserverlust in Dihydrometaxylol über.

1. Die einbasische Säure $C_9H_{16}O_3$.

Von den eben erwähnten Verbindungen sollte zunächst das Verhalten der Säure $C_9H_{16}O_3$ genau studirt werden; es lag mir daran, Derivate von ihr darzustellen, um über ihre Constitution, die bis dahin nicht aufgeklärt war, Gewissheit zu erhalten. Ihre Bildung erfolgt direct aus der Cineolsäure unter Kohlensäure-Abspaltung. Auf Grund der der Zersetzung entsprechenden Formel:

$$C_{10}H_{16}O_5 = CO_2 + C_9H_{16}O_3$$

sollte man einen quantitativen Verlauf der Reaction erwarten. Deshalb war mir bei der Darstellung dieser Säure der Umstand auffällig, dass die erhaltene Ausbeute nichts weniger als befriedigend ausfiel. Der Rückstand, der nach dem Uebertreiben der Säure mit Wasserdämpfen geblieben, war bei früher vorgenommenen Destillationen nicht weiter beachtet worden.

Das schlechte quantitative Resultat liess mich vermuthen, dass die heissen Wasserdämpfe möglicherweise eine Zersetzung der Säure veranlasst haben könnten. Denn während die trockene Destillation reichliche Mengen an Säure lieferte, blieb die Ausbeute nach erfolgtem Uebertreiben der Säure mit Wasserdämpfen weit hinter den Erwartungen zurück.

*) Annal. d. Chem. 258_{321}.

Deshalb erschöpfte ich den Rückstand, der nach der Wasserdampf-Destillation geblieben war, wiederholt mit Aether und liess den ätherischen Auszug abdunsten. Es blieb mir eine zähe, gelbe, in Alcohol, Aether und selbst in Wasser leicht lösliche Masse zurück, die erst allmählig fest und schliesslich krystallinisch wurde. Sie hatte einen durchaus sauren Charakter; ich versuchte, durch geeignete Umsetzungen Salze darzustellen: Nur das Kalksalz gelang.

Die Vermuthung, es läge Cineolsäure vor, war eigentlich schon mit Rücksicht auf die leichte Löslichkeit in Wasser ausgeschlossen. Zur weiteren Bestätigung, dass das sich so merkwürdig verhaltende Product nicht Cineolsäure sei, brachte ich das Kalksalz in Lösung und setzte tropfenweise Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu. Die Lösung blieb unverändert, während sich bei Gegenwart von Cineolsäure letztere sofort abgeschieden hätte.

Nachdem ich die wässerige Lösung des Kalksalzes mit Aether geschüttelt hatte, und eine Trennung der im Scheidetrichter sich absetzenden Schichten vorgenommen, kam nach dem Abdunsten des Aethers die harzartige Säure wieder zum Vorschein, die auf Zusatz eines Krystallkörnchens im Vacuum-Exsiccator wieder erstarrte.

Die Analyse des amorphen, gepulverten und getrockneten Kalksalzes gab jedoch keinen Aufschluss über die Zusammensetzung der vorliegenden Säure.

Analysirt wurden

0.2511 gr. Substanz und gaben
0,4449 gr. CO_2 und 0,1718 gr. H_2O.

	Berechnet für		Gefunden.
	$(C_{10}H_{14}O_5)Ca$ [Kalksalz der Cineolsäure]	$(C_9H_{15}O_3)_2Ca$ [Kalksalz der einbasischen Säure]	
C =	47,24%	56,54%	53,89%
H =	5,51%	7,85%	8,48%

Diese Resultate aber stimmen weder auf das Kalksalz der Cineolsäure, noch der einbasischen Säure. Daher wurde das Kalksalz der trockenen Destillation unterworfen. Hierbei gingen zunächst braunrothe Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu einem braunrothen, brenzlich-aromatisch riechenden, etwas dickflüssigen Destillat condensirten. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gingen nur Spuren des Oeles über; daher wurde es aus dem wässerigen Rückstande mit Aether ausge-

schüttelt, dann vom Aether befreit und für weitere Reactionen verwandt.

Da anscheinend ein ketonartiger Körper vorlag, wurde ein kleiner Theil mit einer Lösung Natriumbisulfit geschüttelt: Es entstand nach einiger Zeit ein zwar theilweise festes, aber von harzigen Partikelchen durchsetztes, ganz unreines Product.

Der grössere Theil wurde mit Hydroxylamin in Reaction gesetzt und sodann der Versuch gemacht, das gebildete Oxim mit Wasserdampf überzutreiben. Dies gelang nicht; daher wurde es mit Aether ausgeschüttelt und abgedunstet. Es verblieb ein braunes öliges Product, das allmählig zwar fest wurde, dessen Menge aber leider nicht ausreichte, um seine Zusammensetzung durch die Analyse festzustellen.

Gelang es mir auch nicht, diese wahrscheinlich intermediär gebildete Säure zu isoliren, und durch die Analyse aufzuklären, so hoffte ich, durch Darstellung von Derivaten der einbasischen Säure $C_9H_{16}O_3$, die Constitution dieser Säure zunächst zu bestimmen, und auf Grund dieser Resultate Schlüsse auf die Zusammensetzung der fraglichen Säure ziehen zu können.

Doch zeigte sich die einbasische Säure, die im Vacuum fractionirt bei 11 mm. Druck um 135° siedet und eine dicke Flüssigkeit vorstellt, für die Salzbildung wenig geeignet.

Die Versuche, die ich für diesen Zweck mit den frisch gefällten Metalloxyden durch Wechselwirkung mit der Säure anstellte, scheiterten. Der Grund hierfür scheint nicht sowohl in der Unfähigkeit der Säure zur Salzbildung zu liegen, als vielmehr in dem mangelnden Krystallisationsvermögen des verhältnismässig leicht gebildeten Salzes. Dieses gilt besonders von dem Zink- und Kupfersalz.

Das amorphe, aber nicht analysenreine Kalksalz konnte am leichtesten dargestellt werden und zwar durch Umsetzen der freien Säure mit frisch gefälltem Calciumhydroxyd.

Methylester der Säure $C_9H_{16}O_3$

Da die Charakterisirung der Säure durch Darstellung von Salzen auf Schwierigkeiten stiess, so versuchte ich auf andere Weise Aufklärung über die Zusammensetzung und Constitution der Verbindung zu erlangen. Ich stellte den Methylester der Säure, und zwar folgendermassen dar: 3 gr. der Säure wurden in dem mehrfachen Volumen Methylalcohols gelöst, und in diese Lösung trockenes Salzsäuregas geleitet. Nach einiger Zeit wurde die gut verkorkte, allmählig nachdunkelnde Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt. Hierbei schied sich sofort der Ester in gelben öligen Tropfen ab.

Er wurde im Vacuum der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge bei 13 mm. Druck und einer Temperatur von 125° überging.

Er ist hell, leicht beweglich, schwach lichtbrechend und hat einen aromatischen, an Cardamom erinnernden Geruch. Ferner erwies er sich als vollständig gesättigt, da eine Brom-Addition nicht erfolgte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1297 gr. Substanz lieferten
0,3057 gr. CO_2 und 0,1161 gr. H_2O
0,1340 gr.
0,3146 gr. CO_2 und 0,1062 gr. H_2O.

Berechnet für $C_9H_{15}O_2CH_3$	Gefunden	
	I.	II.
C = 64,51%	64,07%	64,30%
H = 9,68%	9,93%	9,98%

Durch dieses Resultat aber ist in sehr werthvoller Weise die Formel der Säure sicher gestellt worden.

Amide und Chloride der Säure $C_9H_{16}O_3$.

Die weitere Darstellung von Derivaten der einbasischen Säure stiess abermals auf Schwierigkeiten, weil es mir nicht gelingen wollte, die erhaltenen Producte in eine reine, analysenfähige Form zu bringen. So leitete ich behufs Darstellung des Amids trockenes Ammoniakgas in eine Lösung der Säure in trockenem Chloroform und erhielt ein missfarbiges, schmieriges Oel. Jetzt versuchte ich durch das Chlorid hindurch zum Amid zu gelangen; ich löste ein Molekül der Säure abermals in trockenem Chloroform und fügte ein Molekül Phosphorpentachlorid hinzu. Die Reaction verlief glatt; allein bei dem Versuche, in einem Theile der Lösung das Clorid als solches im Vacuum zu isoliren, misslang das Vorhaben, da bereits unter 100° eine vollständige Verkohlung der Masse eintrat.

In den zweiten Theil der Chloroform-Lösung wurde Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet, die Lösung von dem ausgeschiedenen Ammoniumchlorid und -phosphat abfiltrirt und verdunstet. Der Rückstand blieb ölig, roch aromatisch und zeigte ein nichts weniger als charakteristisches Verhalten.

Spaltungsproducte der Säure $C_9H_{16}O_3$.

Bei der trockenen Destillation der Cineolsäure bilden sich keine secundären Producte, die auf eine gleichzeitig stattfindende Zersetzung der einbasischen Säure schliessen lassen. Daher nahm ich eine trockene Destillation des Kalksalzes der Säure $C_9H_{16}O_3$ vor. Hierbei traten rothe Dämpfe auf, die sich in der Vorlage zu einer bräunlichen, in Wasser unlöslichen und auf dieser schwimmenden Flüssigkeit condensirten. Mit Wasserdämpfen destillirt ging zunächst ein gelbes Oel über, das später eine braune Farbe annahm.

Die Vermuthung, es läge in dem Destillat ein Keton vor, konnte durch geeignete Reactionen nicht bestätigt werden, weil die Menge des vorliegenden Materials für die Führung eines solchen Beweises nicht ausreichte.

III. Dihydrometaxylol.

Wie bereits oben angegeben ist, entsteht aus dem Cineolsäureanhydrid bei der trockenen Destillation ein ungesättigtes Keton (wahrscheinlich ein Methyl-hexylenketon), und aus diesem unter Austritt von Wasser eine neutrale Flüssigkeit, die an die Verbindung $C_8H_{14}O$ nicht mehr erinnert, dafür aber den so charakteristischen Geruch eines Benzol-Kohlenwasserstoffs angenommen hat. Es ist Dihydrometaxylol.

Für seine Darstellung, die leider wenig quantitativ verläuft, wurden neben dem von Wallach*) angegebenen Verfahren noch andere Versuche angestellt:

1) Mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr bis 150° erhitzt, erfolgt zwar aus dem Keton vollständige Xylolbildung, aber eine gleichzeitige Abscheidung von Kohle.

2) Mit verdünnter Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler erhitzt, tritt die Reaction sehr langsam ein, und das durch Ausscheidung von Schwefel trübe Endprodukt riecht stark nach Schwefelwasserstoff und Mercaptan.

Daher wurde denn das von Wallach herrührende Verfahren der Wasserentziehung mit Chlorzink für die weitere Darstellung des Kohlenwasserstoffs angewandt.

Dass bei diesem Vorgange sich zwei ganz von einander verschiedene Fractionen bilden, hat Wallach**) bereits beobachtet.

Nur die niedere, zwischen 132—134° siedende Fraction wurde in Arbeit genommen; sie zeigte sich additionsfähig, doch konnte ein constantes Halogen-Additionsproduct nicht nachgewiesen werden. Ebensowenig gelang es mir, ein aus dem Bromid gebildetes Nitro-Product, das sich nach mehrfachem Umkrystallisiren in dünnen, weissen Nadeln abschied, durch die Analyse festzustellen.

Die in analoger Weise in Eisessig-Lösung versuchte Bromwasserstoff-Verbindung zersetzte sich bereits, als es der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde.

---

*) Annal. d. Chem. 258_{326}.
**) Annal. d. Chem. 258_{327}.

Eine Halogen-Bestimmung, die mit dem wiederholt ausgewaschenen Rohproduct vorgenommen wurde, liess auf das Vorliegen eines Dibrom-Additionsproductes schliessen:

0,1420 gr. Substanz gaben
0,1804 gr. AgBr.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{12}Br_2$	
Br = 59,70%	54,08%

Oxydation des Dihydrometaxylols.

v. Baeyer hat in seiner ausführlichen Arbeit über hydrirte Dicarbonsäuren nachgewiesen, dass bei der Oxydation hydrirter Benzol-Kohlenwasserstoffe leicht eine Verschiebung der doppelten Bindung eintreten könne.

Die Möglichkeit, dass im Dihydrometaxylol die Doppelbindung gesprengt werden, und eine Spaltung des Moleküls eintreten könnte, war durchaus nicht ausgeschlossen, und so schien es denn von ganz besonderem Interesse, das Verhalten des vorliegenden Kohlenwasserstoffs Oxydationsmitteln gegenüber zu prüfen.

Daher wurde das Dihydrometaxylol mit der berechneten Menge Kaliumpermanganats, in Wasser gelöst — doch stets, um eine weitere Einwirkung des Oxydationsmittels zu verhindern, bei Gegenwart überschüssigen Xylols — am aufsteigenden Kühler oxydirt.

Nach beendigter Oxydation wurde das überschüssige Xylol mit Wasserdämpfen übergetrieben, der Rückstand filtrirt, vom ausgeschiedenen Braunstein gut ausgewaschen, und das Filtrat eingeengt.

Die so erhaltene Lösung des Kalisalzes gab auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen in weissen Schuppen ausfallenden Niederschlag, während gleichzeitig ein penetranter, an Buttersäure erinnernder Geruch auftrat.

Die weissen Blättchen wurden auf dem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und nach dem Trockenen zu charakterisiren versucht. Sie waren in Alcohol und Aether löslich; doch gelang es nicht ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, da sie vorher sublimirten. Ein angestellter Sublimationsversuch ergab ein rein weisses Product, das aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden konnte.

Es zeigte dieser Körper eine grosse Aehnlichkeit mit Isophtalsäure, eine Annahme, die durch die Analyse voll und ganz bestätigt wurde.

0,0972 gr. Substanz gaben
0,2049 gr. CO_2 und 0,0333 gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H_4<^{COOH}_{COOH}$	Gefunden
C = 57,83%	57,59%
H = 3,61%	3,80%

Zur Isolirung der gleichzeitig entstandenen Fettsäure, beziehungsweise eines Gemisches von solchen, wurde das von der aromatischen Säure getrennte Filtrat mit Wasserdämpfen destillirt, das Destillat mit Ammoniak neutralisirt und vorsichtig — unter wiederholtem Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak-Flüssigkeit — zur concentrirten Lösung eingedampft.

Da möglicherweise bei der Oxydation ein Gemisch niederer Fettsäuren entstanden sein konnte, so musste in der zu ventilirenden Frage wegen Trennung dieser Säuren, die Wahl für das Silbersalz entscheiden.

Ein Zusatz von concentrirter Silbernitrat-Lösung zur ammoniakalischen Lösung der Fettsäuren, gab auch sofort einen weissen, dicken Niederschlag, der sich jedoch schon nach kurzer Zeit schwärzte. Ein zweiter, in gleicher Weise vorgenommener Versuch scheiterte abermals an der eintretenden Reduction zu metallischem Silber — ein Vorgang, der auf das Vorhandensein von Ameisensäure neben augenscheinlichen Beimengungen von Buttersäure schliessen lässt. Jedenfalls ist hier ein interessanter Uebergang von den aromatischen zu den Fett-Kohlenwasserstoffen zu constatiren. —

Wenn durch die vorliegende Arbeit die gestellte Aufgabe, neue Aufschlüsse über die Natur der Terpene zu gewinnen, auch nicht völlig gelöst erscheint, und es der weiteren Aufklärung über noch bestehende Schwierigkiten bedarf, so ist andererseits doch Vieles erreicht.

Einmal haben die erhaltenen Resultate als neue Beläge die Constitution bereits bekannter Derivate der Terpene bestätigen können, sodann aber wird man mit ihnen weitere Schlüsse auf noch unbekannte Verbindungen der Terpen-Reihe ziehen können. —

Fassen wir nun kurz die gewonnenen Resultate zusammen, so erhalten wir folgende Uebersicht:

A. Derivate des Cineolsäureanhydrids.

I. Amide.

	Silbersalze	Ester
1. Cineolsäureanhydrid + Ammoniak $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}$ Smp. ?	—	—
2. Cineolsäureanhydrid + Anilin $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH.C_6H_5\\COOH\end{matrix}$ nicht isolirbar	$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH.C_6H_5\\COOAg\end{matrix}$	$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH.C_6H_5\\COOCH_3\end{matrix}$
3. Cineolsäureanhydrid + Phenylhydrazin $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH-NHC_6H_5\\COOH\end{matrix}$ Smp. 110^0	—	—
4. Cineolsäureanhydrid + Piperidin $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CON.C_5H_{10}\\COOH\end{matrix}$ Smp. $^{151}/_{152}{}^0$	$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CON.C_5H_{10}\\COOAg\end{matrix}$	a) $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CON.C_5H_{10}\\COO.CH_3\end{matrix}$ fest, unrein. b) $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CON.C_5H_{10}\\COO.C_6H_5CH_2\end{matrix}$ fest, nadelförmig, nicht analysenrein.
5. Cineolsäureanhydrid + p.Toluidin $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH.C_6H_4CH_3\\COOH\end{matrix}$ Smp. $^{125}/_{126}{}^0$	$C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH.C_6H_4CH_3\\COOAg\end{matrix}$	—
6. Cineolsäureanhydrid + Allylamin $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CONH.C_3H_5\\COOH\end{matrix}$ Smp. 120^0	—	—
7. Cineolsäureanhydrid + Diaethylamin $C_8H_{14}O<\begin{matrix}CON(C_2H_5)_2\\COOH\end{matrix}$ Smp. $^{162}/_{163}{}^0$	—	—
8. Cineolsäureanhydrid + a) Benzylamin b) o-Toluidin beide krystallisirt: konnten nicht mehr analysirt werden.	—	—

II. Spaltungsproducte der Monamide.

1) p-Toluidin-Verbindung zerfiel in die Componenten:

a) Cineolsäureanhydrid, das seinerseits in das ungesättigte Keton, Kohlenoxyd und Kohlensäure gespalten wird,

b) Toluidin.

2) Piperidin-Verbindung zerfällt in gleicher Weise in

a) Cineolsäureanhydrid,

b) Piperidin.

B. Untersuchungen über Derivate der einbasischen Säure $C_9H_{16}O_3$.

1. Ein Ester $C_9H_{15}O_3.CH_3$, flüssig, siedet bei 125° (13 mm Druck).

2. Salze waren nicht darstellbar.

3. Amide, Chloride, Cromide lieferten keine fassbaren Producte.

4. Das amorphe, nicht analysenrein dargestellte Kalksalz lieferte ein gelbes Oel, dessen Natur nicht sicher gestellt werden konnte.

5. Beobachtung der Bildung einer neuen Säure, deren Zusammenhang durch trockene Destillation ihres Kalksalzes weder mit der Cineolsäure, noch mit der einbasischen Säure aufgeklärt werden konnte.

C. Derivate des Metadihydroxylols.

Oxydationsversuche lieferten an

a) aromatischen Säuren:

Isophtalsäure,

b) Fettsäuren:

1. Ameisensäure und wahrscheinlich
2. Buttersäure. —

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle vergönnt, Herrn Professor Dr Wallach zu Göttingen für die vielfachen Anregungen und das mir in so überaus freundlicher Weise entgegengebrachte Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Posen, im October 1891.

Gustav Elkeles.